

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-045912

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

C08G 75/10

C08G 75/20

(21)Application number : 08-201772

(71)Applicant : DAINIPPON INK &amp; CHEM INC

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : KAWABATA TAKAHIRO  
FUJIWARA MAKOTO  
INOUE TOSHIO

## (54) METHOD FOR PURIFYING POLYARYLENE SULFIDE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a purification method for producing a polyarylene sulfide having low metal ion content and excellent in physical properties such as color after melting with relatively simple equipment.

SOLUTION: This method gives a polyarylene sulfide polymer from a slurry obtained after completion of the reaction of a dihalo aromatic compound with a sulfidating agent in an organic polar solvent and containing the solvent and a polyarylene sulfide, etc. In this method, an inorganic and/or organic acid is added to a slurry obtained after completion of the reaction and containing the organic polar solvent and a polyarylene sulfide, etc., to give a pH of at most 6, and a base is then added to the obtained slurry with a pH of at most 6 to give a pH of at least 7. This slurry is subjected to processings such as filtration, water washing, and drying, thus purifying a polyarylene sulfide polymer.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.05.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45912

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 75/02	N T X		C 0 8 G 75/02	N T X
75/10	N T W		75/10	N T W
75/20	N T V		75/20	N T V

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-201772

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月31日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 川端 隆広

大阪府岸和田市額原町242-5-605

(72) 発明者 藤原 誠

大阪府堺市並松町19

(72) 発明者 井上 敏夫

大阪府阪南市舞3-10-31

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 金属イオン含有量が少なく、溶融後のカラー等の物性に優れるPASを比較的簡便な装置で製造するための精製方法を提供する。

【解決手段】 有機極性溶媒中で、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させて得られた、反応終了後の、有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィド等を含むスラリーよりポリアリーレンスルフィドポリマーを得る精製方法において、第1工程：反応終了後の有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィド等を含むスラリーに無機酸及び／または有機酸を加えpH6以下とする工程、第2工程：上記第1工程で得られたpH6以下のスラリーに塩基を加えpH7以上とする工程、の2工程を行った後、濾過、水洗、乾燥等の処理を行って精製することを特徴とするポリアリーレンスルフィドポリマーの精製方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機極性溶媒中で、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させて得られた反応終了後の有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィドを含むスラリーよりポリアリーレンスルフィドポリマーを得る精製方法において、次の2工程をその順に行った後、濾過、水洗、乾燥等の処理を行って精製することを特徴とするポリアリーレンスルフィドポリマーの精製方法。

第1工程：反応終了後の有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィドを含むスラリーに、無機酸及び／または有機酸を加えpH6以下とする工程。

第2工程：上記第1工程で得られたpH6以下のスラリーに、塩基を加えpH7以上とする工程。

【請求項2】 第1工程で、pHを2以下にする請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 第1工程で使用する酸が、水中25℃でのpKaが5以下の酸である請求項1記載の精製方法。

【請求項4】 第2工程で使用する塩基が、その共役酸の水中25℃でのpKaが5以上の塩基である請求項1記載の精製方法。

【請求項5】 第1工程、第2工程終了後の濾過する温度が、120℃以上である請求項1記載の精製方法。

【請求項6】 該ポリアリーレンスルフィドがポリフェニレンスルフィドであることを特徴とする請求項1～5のいずれか記載の精製方法。

【請求項7】 該有機極性溶媒がN-メチル-2-ピロリドンであることを特徴とする請求項1～6のいずれか記載の精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリフェニレンスルフィド（以下PPSと略称する）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下PASと略称する）の精製方法に関するものである。

【0002】さらに具体的には、本発明は、反応終了後のスラリーに無機酸及び／または有機酸を加えpH6以下とする工程、前述の工程で得られたpH6以下のスラリーに塩基を加えpH7以上とする工程の2工程をこの順に行うことにより、金属イオン含有量が少なく、熔融後のカラー等の物性に優れるPASを比較的簡便な装置で製造するための精製方法を提供するものである。

## 【0003】

【従来の技術】PPSに代表されるPASは耐熱性、成形加工性等に優れる性質の活用でその成形物は、近年、電子電子部品、自動車部品等に幅広く利用されている。しかしながら電気電子部品等を中心にその高純度化が更に求められ、特に、Naイオンを主とする金属イオンの含有量の低減化が望まれている。

【0004】金属イオンを低減化する手段として、酸を用いない方法としては、例えば、（1）特開昭60-2

10631号公報、特開昭62-185718号公報、特開昭59-217728号公報、特開昭59-219331号公報等に開示されているが、しかしながらこれらの方法は煩雑であり、充分満足すべき結果を得ることは少なかった。

【0005】また、金属イオンを低減化する優れる手段として、酸を用いる方法が従来より知られており、例えば、（2）特開昭62-223232号公報には、反応終了後の極性溶媒を含んだPPSのスラリーに無機酸または有機酸を加え、pH6以下で攪拌洗浄し、濾過、水洗、乾燥することを特徴とするPPSの精製方法が開示されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】確かにこの方法では酸を加えない場合に比べて、アルカリ金属イオンを低減化できるが、得られたポリマーを熔融した際にガスが発生する、着色が激しい、またスラリーのpHを6以下にした状態で取り扱うため酸対応の特殊な装置が多数必要である等の問題があった。

20 【0007】本発明は上記の従来の製法の欠点を解決して、金属イオン含有量が少なく、熔融時のカラー等の物性に優れるPASを比較的簡便な装置で製造するための精製方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、金属イオン含有量が少なく、熔融時のカラー等の物性にも優れるPASを比較的簡便な装置で製造するためには、反応後のスラリーを特定範囲のpHにコントロールすることが重要であり、有機極性溶媒中で、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させて得られた、反応終了後の、有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィド等を含むスラリーに、第1工程で無機酸及び／または有機酸を加えpHを6以下とするだけでなく、それに次いで、第2工程で前記第1工程で得られたpH6以下のスラリーに塩基を加えpHを7以上として、精製することにより、pHを6以下とするだけの場合よりも、比較的簡便な装置で、金属イオン含有量が少なく、熔融時のカラー等の物性にも優れるPASが製造できることを見出し、本発明を完成するに

30 いたった。

【0009】即ち本発明は、有機極性溶媒中で、ジハロ芳香族化合物とスルフィド化剤とを反応させて得られた、反応終了後の有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィドを含むスラリーよりポリアリーレンスルフィドポリマーを得る精製方法において、次の2工程をその順に行った後、濾過、水洗、乾燥等の処理を行って精製することを特徴とするポリアリーレンスルフィドポリマーの精製方法を提供する。

第1工程：反応終了後の有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィドを含むスラリーに、無機酸及び／または有機

酸を加え、pH6以下とする工程。

第2工程：上記第1工程で得られたpH6以下のスラリーに、塩基を加え、pH7以上とする工程。

【0010】従来の精製時に酸を加えpHを6以下にした状態で処理する場合には、溶融した際にガスが発生する、着色が激しいというようなポリマーの物性面でも問題があるし、また、酸対応の特殊な装置が必要であるが、本発明の方法では、pHが一旦6以下になるが、その後7以上とするので、酸対応にする装置を少なくできる。

【0011】即ち、比較的簡便な装置で、従来のpHを6以下にした状態で処理する場合と同様の金属イオン含有量低減効果があり、かつ溶融時の安定性には、従来の6以下にした状態で処理する場合より優れたポリマーを得ることが可能である。即ち、本発明は従来の方法とは全く異なった方法である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明において「スルフィド化剤」、「ジハロ芳香族化合物」、及び「溶媒」という用語は、言及されている各化合物ないし物質がそれぞれ定義された範囲内で混合物である場合を含む。例えば、「ジハロ芳香族化合物」が複数種の化合物からなっていて生成PASが共重合体である場合を本発明は1つの具体例として包含するものである。

【0013】（重合体の製造）本発明におけるPASの製造方法は、スルフィド化剤によるジハロ芳香族化合物の脱ハロゲン化／硫化反応に基くものであり、各種の公知の方法を用いることが可能である。

【0014】（スルフィド化剤）本発明において用いられるスルフィド化剤としては、例えばアルカリ金属硫化物、アルカリ金属水硫化物、あるいはこれらの混合物等が挙げられる。

【0015】前記アルカリ金属硫化物としては、例えば、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記硫化アルカリ金属は無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。

【0016】上記硫化アルカリ金属の中では硫化ナトリウムと硫化カリウムが好ましく、特に硫化ナトリウムが好ましい。

【0017】これら硫化アルカリ金属は、例えば水硫化アルカリ金属とアルカリ金属塩基、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応させることによっても得られるが、反

応系外で調製されたものを用いてもかまわない。

【0018】アルカリ金属硫化物としては、例えば水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カリウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記水硫化アルカリ金属は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。

【0019】上記水硫化アルカリ金属の中では水硫化ナトリウムと水硫化カリウムが好ましく、特に水硫化ナトリウムが好ましい。

【0020】これら水硫化アルカリ金属は、硫化水素とアルカリ金属塩基とを反応させることによっても得られるが、反応系外で調製された物を用いてもかまわない。

【0021】アルカリ金属塩基としては、例えば水酸化アルカリ金属があげられる。水酸化アルカリ金属としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等が挙げられるが、これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0022】上記水酸化アルカリ金属化合物の中では水酸化リチウムと水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムが好ましく、特に水酸化ナトリウムが好ましい。

【0023】なお上記のいずれの場合にも、硫化アルカリ金属、水硫化アルカリ金属中に微量存在する不純物を除去するために、アルカリ金属塩基を少量過剰に加えてもさしつかえない。

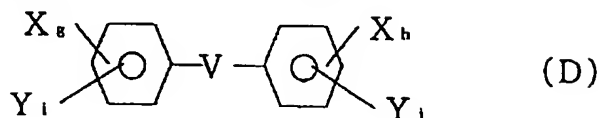
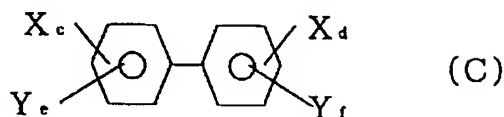
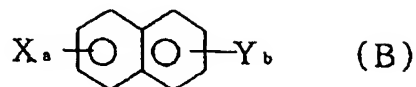
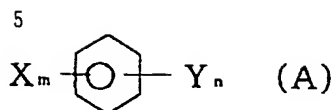
【0024】上記スルフィド化剤は無水物でもかまわないが、入手の容易性と反応の制御性から等から含水物が好ましく、無水物を使用する場合には、水を加えて用いる。

【0025】（ジハロ芳香族化合物）芳香族スルフィド重合体の骨格を形成すべき単量体に相当するジハロ芳香族化合物は、芳香族核と該核上の2ケのハロ置換基とを有するものである限り、そしてアルカリ金属硫化物等のスルフィド化剤による脱ハロゲン化／硫化反応を介して重合体化しうるものである限り、任意のものが使用できる。従って、芳香族核は芳香族炭化水素のみからなる場合の外に、この脱ハロゲン化／硫化反応を阻害しない各種の置換基を有するものであってもよい。

【0026】具体的には、本発明において使用されるジハロ芳香族化合物の例には下式（A）～（D）で示される化合物が包含される。

【0027】

【化1】



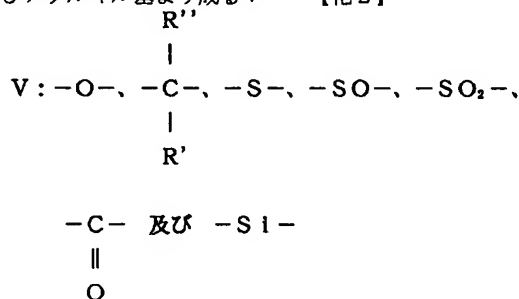
【0028】ここで各置換基は下記の意味を持つ。  
X: Cl, Br, I または F。特に、Cl及びBrより成る群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン。

【0029】Y: -R, -OR, -COOR, -COO 20  
Na, -CN及び-NO<sub>2</sub> (Rは、H、アルキル基、シ  
クロアルキル基、アリール基及びアラルキル基より成る\*

\*群から選ばれたもの)より成る群から選ばれたもの。こ  
こで、アルキル基又はアルキル基部分は炭素数1~18  
程度、アリール基またはアリール基部分は炭素数6~1  
8程度のものがふつうである。

【0030】

【化2】



【0031】(R'及びR''は、H、アルキル基、シク  
ロアルキル基、アリール基及びアラルキル基より成る群  
から選ばれたもの)より成る群から選ばれたもの。こ  
こでアルキル基またはアルキル基部分及びアリール基ま  
たはアリール基部分は上記と同様に定義される。

【0032】式(A)中でm及びnは、それぞれm= 40  
2、0 ≤ n ≤ 4の整数。式(B)中でa及びbは、それ  
ぞれa=2、0 ≤ b ≤ 6の整数。式(C)中でc、d、  
e及びfは、それぞれ0 ≤ c ≤ 2、0 ≤ d ≤ 2、c+d  
=2、0 ≤ e、f ≤ 2の整数。式(D)中でg、h、i  
及びjは、それぞれ0 ≤ g ≤ 2、0 ≤ h ≤ 2、g+h=

2、0 ≤ i、j ≤ 2の整数。

【0033】上記一般式のジハロゲン置換基芳香族化合  
物の例として、次のようなものがある。

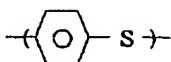
【0034】p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼ  
ン、o-ジハロベンゼン、2,5-ジハロトルエン、  
1,4-ジハロナフタリン、1-メトキシ-2,5-ジ  
ハロベンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-  
ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジ

ハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、  
2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニ  
ルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフェノン、4,  
4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロジ  
フェニルスルホキシド、4,4'-ジハロジフェニルス  
ルフィド等であり、なかでも、p-ジハロベンゼン、m  
-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロベンゾフェノンお  
よび4,4'-ジハロジフェニルスルホンが好ましく、  
その中でもp-ジクロルベンゼン、m-ジクロルベン  
ゼン、4,4'-ジクロルベンゾフェノンおよび4,4'-  
ジクロルジフェニルスルホンは特に好適に使用され  
る。

【0035】ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せに  
よって2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得る  
ことができることは前記した通りである。p-ジクロル  
ベンゼンと4,4'-ジクロルベンゾフェノンもしくは  
4,4'-ジクロルフェニルスルホンとを組み合わせ  
て使用すれば、

【0036】

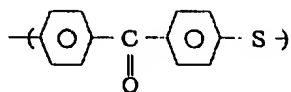
【化3】



【0037】単位と

【0038】

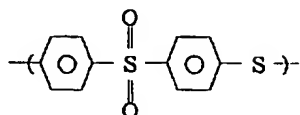
【化4】



【0039】単位もしくは

【0040】

【化5】



【0041】単位とを含んだ共重合物を得ることができる。

【0042】但し、共重合することは可能ではあるが、  
p-ジハロベンゼンをジハロ芳香族化合物中70モル% 20  
以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95  
モル%以上用いて重合すると種々の物性に優れたPPS  
が得られるので好ましい。

【0043】本発明で使用するジハロ芳香族化合物の使用量は、使用するスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり0.8~1.3モルの範囲が望ましく、特に0.9~1.10モルの範囲が物性の優れたポリマーを得るのに好ましい。

【0044】なお、本発明によるPASは、上記ジハロ芳香族化合物の重合体であるが、生成重合体の末端を形成させるため、あるいは重合反応ないし分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用することも可能である。

【0045】これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、例えばジハロベンゼンに若干量のトリクロルベンゼンを組み合わせて使用すれば、分岐を持ったフェニレンスルフィド重合体を得ることができる。

【0046】また、モノハロまたはポリハロ化合物の使用量は、目的あるいは反応条件によっても異なるので一概に規定できないが、ジハロ芳香族化合物1モルに対して好ましくは0.1モル以下、更に好ましくは0.05モル以下である。

【0047】（溶媒及び水）本発明の重合反応に使用する有機極性溶媒は、公知慣用のものが使用できるが、活 50

性水素を有しない有機極性溶媒、すなわちアプロチックタイプの有機極性溶媒が好ましい。

【0048】この有機極性溶媒は、本発明重合反応を不当に阻害するものであってはならない。また、この溶媒は、少なくとも原料であるジハロ芳香族化合物及び $\text{S}^{2-}$ を与えるスルフィド化剤を反応に必要な濃度に溶解することができる程度の溶解能を持つものであるべきである。

【0049】従って、この溶媒は、窒素原子、酸素原子および/または硫黄原子を有する極性溶媒であることが普通である。更に、この溶媒は原料ジハロ芳香族化合物と同様な脱ハロゲン化/硫化反応に関与しうものでないことが望ましい。従って例えばハロ芳香族炭化水素ではないことが望ましい。また、本発明の製造方法では、使用する溶媒の沸点は水の沸点より高いものが最適である。

【0050】このような溶媒の具体例を挙げれば、

(1) アミド、たとえば、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)、N-メチル-2-ピロリドンの様なN-メチルピロリドン (NMP)、N-シクロヘキシルピロリドン (NCP)、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素 (TMU)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、その他、

(2) エーテル化ポリエチレングリコールたとえばポリエチレングリコールジアルキルエーテル（重合度は2000程度まで、アルキル基は $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$ 程度）など、

(3) スルホキシド、たとえばテトラメチレンスルホキシド、ジメチルスルホキシド (DMSO) その他、がある。前記各種の溶媒の中でも、N-メチルカプロラクタムおよびNMPは、化学的安定性が高いので、特に好ましい。

【0051】溶媒の使用量は、使用する溶媒の種類によっても異なるが均一な重合反応が可能な反応系の粘度を保持すること、また、ある程度の生産性を維持するためには、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.0~6モルの範囲が好ましい。また、生産性を更に考慮すると、重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.2~5.0モルの範囲が好ましく、また、更に好ましい使用溶媒量は重合に用いるスルフィド化剤中の硫黄源1モル当たり1.5~4モルである。

【0052】重合系内の水分量、あるいはスルフィド化剤の含水量を調整するための水は、反応を阻害するものが含まれていなければ良く、そのため蒸留水、イオン交換水等、反応を阻害するアニオンやカチオン等を除いた水が好ましい。また、水洗工程において用いる水も金属イオン含有量が5ppm以下の水が好ましく、そのため、例えば蒸留水、イオン交換水等を用いるのが好ましい。

【0053】一般に、本発明の重合反応中に存在させるべき水分は、加水分解反応などの併発を回避させるため

に、なるべく少ない方がよい。しかしながら、使用するスルフィド化剤が水和物等である場合には、スルフィド化剤を有機極性溶媒中で加熱脱水してもスルフィド化剤1モルに対して1モル以上は系内に残存してしまい、系内の水分を減らすことは困難であり、系内の水分量はスルフィド化剤1モル当たり1～2モル、好ましくは1～1.5モルである。

【0054】(重合)本発明による重合は、必要に応じて脱水操作を行った後、あるいは脱水操作行いながら200～300℃、好ましくは210～280℃の温度に加熱して0.1～40時間、好ましくは0.5～20時間、更に好ましくは1～10時間加熱して行うことが好ましい。この範囲内であると反応の進行がスムーズである。

【0055】すなわち、この反応温度が200℃未満では反応速度が遅く、また反応が不均一になる可能性があり、一方、300℃を超えると生成ポリマーあるいは溶媒の分解等の副反応が起こりやすい。

【0056】また、反応時間は使用した原料の種類や量、あるいは反応温度に依存するので一概に規定できないが、0.1時間未満では未反応成分の量が増大したり生成するポリマーが低分子量になる可能性が高く、また40時間以上では生産性が悪く好ましくない。

【0057】本発明の重合反応においては、接液部がチタンあるいはクロムあるいはジルコニウム等でできた重合缶を用い、通常、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気で行なうことが好ましく、特に、経済性及び取扱いの容易さの面から窒素が好ましい。

【0058】反応圧力については、特に制限はないが、使用した原料及び溶媒の種類や量、あるいは反応温度等に依存するので、適宜条件を選択して採用する様にする。

【0059】また、反応液の調整及び共重合体の生成反応は一定温度で行なう1段階反応でもよいし、段階的に温度を上げていく多段階反応でもよいし、あるいは連続的に温度を変化させていく形式の反応でもかまはない。

【0060】(精製)本発明の特徴は、この精製工程にある。例えば、上記の様にして得られた有機極性溶媒とポリアリーレンスルフィドを含む反応終了後のスラリーが、精製に供せられる。このスラリーは、通常、有機極性溶媒、ポリアリーレンスルフィドだけでなく、それ以外の化学成分が含まれたものである。原料にジハロ芳香族化合物とアルカリ金属硫化物を用いた場合における、スラリー中の前記それ以外の化学成分としては、金属イオンに解離する反応副生物が代表的である。

【0061】反応終了後、得られた有機極性溶媒とPASを含むスラリーをそのまま、あるいは反応溶媒(もしくはそれと同等の低分子重合体の溶解度を有する溶媒)を加えて攪拌した後、そのままの温度あるいは冷却しそのまま、あるいは反応溶媒(もしくはそれと同等の低分

子重合体の溶解度を有する溶媒)を加えて攪拌した後、スラリーのpHが6以下になるように、好ましくは2以下になるように無機酸及び/または有機酸を加え、均一化する(第一工程)。

【0062】なお、スラリーのpHは、水で希釈せず直接測定し、本発明では50℃で測定した値を用いるものとする。スラリーのpHは、既知の各種方法、pHメーターを用いる方法、pH試験紙を用いる方法、指示薬を用いる方法等で測定すれば良い。その中でも特に、pHメーターを用いる方法が操作性等から最も好ましい。

【0063】本発明で使用する酸には特に制限はないが、水中25℃でのpKaが5以下である酸が好ましく、無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、亜硫酸、磷酸、硝酸、亜硝酸等が挙げられ、その中でも塩酸、硫酸、磷酸が好ましい。また、有機酸としては、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸等の飽和脂肪酸、アクリル酸、クロトン酸等の不飽和脂肪酸、安息香酸、フタル酸等の芳香族脂肪酸、蔞酸、マレイン酸、アジピン酸等のジカルボン酸、パラトルエンスルホン酸等のスルホン酸等が挙げられる。その中でも蟻酸、酢酸、蔞酸が好ましい。

【0064】次に、上記第一工程で得られた、pHが6以下になり均一化したスラリーに、続いてpHが7以上になるように塩基を加えて均一化する(第二工程)。

【0065】なお、酸を加え、pH6以下にし、次に塩基を加え7以上にする工程までを酸対応の装置を用いる。

【0066】本発明で使用する塩基には特に制限はないが、その共役酸の水中25℃でのpKaが5以上の塩基が好ましく、例えばアンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン等が挙げられる。その中でもアンモニア、トリエチルアミンが特に好ましい。

【0067】スラリーに塩基を加え均一化した後、該スラリーを濾過する。尚、このpH7以上にする場合においても、前記したpH測定方法や条件は採用できる。

【0068】濾過する温度は特に制限はないが、50℃以上好ましくは100℃以上で反応に使用した溶媒の常圧での沸点以下、更に好ましくは120℃以上190℃以下の温度である。

【0069】この濾過としては、例えば濾過機、遠心分離機等を用いて固液分離する操作が挙げられ、この濾過後、得られた固形分をそのまま後述の方法で水洗処理してももちろん良いが、該スラリーを濾過した後、固形分に付着した母液を、加温された溶媒にて更に洗浄して、母液の付着分を除去した方がより好ましい。

【0070】この母液付着分を除去する量は、洗浄する前に付着していた母液に対して50%以上、好ましくは70%以上、更に好ましくは90%以上である。この除去量が多いほど、溶融時のカラー等の物性に優れる。

【0071】得られた該固形分はそのまま水洗してもも

もちろん良いが、例えばアセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄した後水洗しても良い。溶媒洗浄したあるいはしていない固形分は、1回または2回以上水で洗浄する。この水洗工程では、少なくとも1回以上高温で水洗する。

【0072】この高温で水洗する温度は、通常100℃以上、好ましくは160℃以上、更に好ましくは190℃以上である。このように高温で水洗を行うと、本発明の目的の1つである金属イオン含有量低減化が効果的に行える。

【0073】水洗後、乾燥して目的とするPASを得る。乾燥は、単離したPASを実質的に水等の溶媒が蒸発する温度に加熱して行う。乾燥は真空中で行なっても良いし、空气中あるいは窒素のような不活性ガス雰囲気で行なってもよい。

【0074】得られた重合体は、そのまま各種成形材料等に利用できるが、空気あるいは酸素富化空気中あるいは減圧下で熱処理することにより増粘することが可能であり、必要に応じてこのような増粘操作を行なった後、各種成形材料等に利用してもよい。

【0075】この熱処理温度は処理時間によっても異なるし処理する雰囲気によっても異なるので一概に規定できないが、通常は180℃以上で行うことが好ましい。熱処理温度が180℃未満では増粘速度が非常に遅く生産性が悪く好ましくない。熱処理を押出機等を用いて重合体の融点以上で熔融状態で行っても良い。但し、重合体の劣化の可能性あるいは作業性等から、融点プラス100℃以下で行うことが好ましい。

【0076】本発明により得られた重合体は、従来のPAS同様そのまま射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形のごとき各種溶融加工法により、耐熱性、成形加工性、寸法安定性等に優れた成形物にすることができる。しかしながら強度、耐熱性、寸法安定性等の性能をさらに改善するために、本発明の目的を損なわない範囲で各種充填材と組み合わせて使用することも可能である。

【0077】充填材としては、繊維状充填材、無機充填材等が挙げられる。繊維状充填材としては、例えばガラス繊維、炭素繊維、シランガラス繊維、セラミック繊維、アラミド繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の繊維、ウオラストナイト等の天然繊維等が使用できる。また無機充填材としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、パイロフェライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタルパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ等が使用できる。

【0078】また、成形加工の際に添加剤として本発明の目的を逸脱しない範囲で少量の、例えば離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃

剤、滑剤、カップリング剤を含有せしめることができる。

【0079】更に、同様に下記のごとき合成樹脂及びエラストマーを混合して使用できる。これら合成樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四弗化エチレン、ポリ二弗化エチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等が挙げられ、エラストマーとしては、ポリオレフィン系ゴム、弗素ゴム、シリコンゴム、等が挙げられる。

【0080】本発明の重合体及びその組成物は、従来の方法で得られるPAS同様耐熱性、寸法安定性等が優れるので、例えば、コネクタ・プリント基板・封止成形品などの電気・電子部品、ランプリフレクター・各種電装部品などの自動車部品、各種建築物や航空機・自動車などの内装用材料、あるいはOA機器部品・カメラ部品・時計部品などの精密部品等の射出成形・圧縮成形、あるいはコンポジット・シート・パイプなどの押出成形・引抜成形などの各種成形加工分野において耐熱性や成形加工性、寸法安定性等の優れた成形材料あるいは繊維、フィルムとして用いられる。

【0081】以下に本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

【実施例】以下、実施例等で使用する原料について、予め説明する。

【0082】1. スルフィド化剤（アルカリ金属硫化物）  
結晶硫化ナトリウム（5水塩）（以下、 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と略称する）は、三協化成（株）製品を使用。

【0083】2. 溶媒  
N-メチルピロリドン（以下、NMPと略称する）は、三菱化学（株）製品を使用。

【0084】3. ジハロ芳香族化合物  
p-ジクロロベンゼン（以下、p-DCBと略称する）は、住友化学（株）製品を使用。

【0085】4. 水  
水道水を蒸留した後、イオン交換を施したもの（金属イオン含有量5ppm以下）を使用。

【0086】5. 硫酸  
硫酸は98%のキシダ化学（株）製の特級を使用。

【0087】6. 塩酸  
塩酸は35%のキシダ化学（株）製の特級を使用。

【0088】7. アンモニア  
アンモニアは30%のキシダ化学（株）製の特級を使用。



【0089】尚、上記%はいずれも重量%である。

【0090】〈物性評価〉また、得られた重合体の熔融粘度( $\eta$ )は、高化式フローテスターを用いて測定した(316℃、切断速度100/秒、ノズル孔径0.5mm、長さ1.0mm)。得られた重合体のナトリウムイオン含有量はポリマーを焼成した残存物を水溶液とし、原子吸光高度計にて測定した。pHは横川電機(株)製pHメーターModel PH82とKCl補給型複合電極を用いて測定した。カラーはポリマーを330℃で5分熔融混練してペレット化し、そのペレットを用いて320℃でプレスして、膜厚2mmにシートを作成し、そのシートのカラーを測定した。なおL値にて評価した。

【0091】〔参考例1〕

スラリーの調製：温度センサー、精留塔、滴下槽、滴下ポンプ、留出物受け槽を連結した攪拌翼付ステンレス製(チタンライニング)10リットルオートクレーブに $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  2185.6g(13.0モル)、NMP 4461g(45.0モル)を仕込み、窒素雰囲気下、200℃まで昇温することにより水-NMP混合物を留去した。留出液中の組成はNMP 258g、水903g、イオン性硫黄85mmolであった。

【0092】系を閉じ、ついでこの系を220℃まで昇温しp-DCB 1911.0g(13.0モル)をNMP 1300gに溶かした溶液を2時間かけて一定速度で滴下した。滴下終了後、220℃で3時間保持した。その後、250℃まで1時間かけて昇温し、その温度で1時間保持して反応を終了した。反応終了後、室温まで冷却した。

【0093】得られたスラリー500gを5リットルの水に注いで50℃で1時間攪拌した後、濾過した。このケーキを再び5リットルの50℃の水で1時間攪拌、洗浄した後、濾過した。この操作を4回繰り返す、濾過後、熱風乾燥器で一晩(120℃)乾燥して白色の粉末状のPPSポリマーを78g得た。得られたポリマーの熔融粘度は460ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は830ppmであった。シートのL値は57.2であった。

【0094】〔実施例1〕参考例1で得られた重合スラリー250gに硫酸2.5gを加えスラリーのpHを1.8に調整した。なお、硫酸添加前のスラリーのpHは12.3であった。pH調整後、30分間攪拌し、更にアンモニア2.9g加えpHを8.3に調整した。硫酸添加及びアンモニア添加等のpH調整はジルコニウム製のオートクレーブ中で行った。

【0095】pHを調整したスラリーを窒素雰囲気下、攪拌しながら150℃まで加温し、10分間その温度で保持した後、その温度で特製の保温可能な吸引濾過装置で濾過を行った。濾材には330メッシュのステンレス(SUS304)製の金網(直径125mm)を使用し

た。なお濾過前後において、濾材には腐食等の変化が全く認められなかった。

【0096】ケーキは予め150℃に加温したNMP 200gで2回洗浄した。更にこのケーキを2000gの水に加え80℃1時間攪拌、洗浄した後、濾過した。この操作を4回繰り返す、濾過後、熱風乾燥器で一晩(120℃)乾燥して白色の粉末状のポリマーを36g得た。得られたポリマーの熔融粘度は530ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は160ppmであった。シートのL値は63.3であった。

【0097】〔実施例2〕4回行う水洗の内3回目の水洗を170℃で行うようにする以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの熔融粘度は520ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は140ppmであった。シートのL値は64.1であった。

【0098】〔実施例3〕4回行う水洗の内3回目の水洗を200℃で行うようにする以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの熔融粘度は510ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は120ppmであった。シートのL値は64.4であった。

【0099】〔実施例4〕硫酸の代わりに塩酸5.0gを用いる以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの熔融粘度は530ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は170ppmであった。シートのL値は63.1であった。

【0100】〔実施例5〕スラリーを濾過する温度を80℃にする以外は、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの熔融粘度は510ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は190ppmであった。シートのL値は62.8であった。

【0101】〔比較例1〕硫酸もアンモニアも添加せずに、実施例1と同様に行った。得られたポリマーの熔融粘度は590ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は540ppmであった。シートのL値は63.2であった。

【0102】〔比較例2〕アンモニア添加せずに、実施例1と同様に行った(第一工程にて、硫酸のみ使用)。得られたポリマーの熔融粘度は480ポイズであり、ナトリウムイオンイオン含有量は120ppmであった。シートのL値は54.6であった。実施例1のポリマーに比べて、著しく着色していた。また、150℃での濾過に用いた濾材が著しく腐食していた。

【0103】

【発明の効果】本発明の精製方法は、反応終了後のスラリーに無機酸及び/または有機酸を加えpH6以下とするだけでなく、それに加えて、前述の工程で得られたpH6以下のスラリーに塩基を加えpH7以上とする工程の2工程をこの順に行うことにより、金属イオン含有量が少なく、溶融後のカラー等の物性に優れるPASを、酸負荷にそれほど強くはない比較的簡便な装置でも製造

(9)

特開平 1 0 - 4 5 9 1 2  
16

15

できるという格別顕著な効果を奏する。